Über α und β Naphtylglycin

und deren Derivate.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doktorwürde,

vorgelegt

der hohen philosophischen Fakultät

der Universität Erlangen

im Juni 1891

von

Oscar Jolles,

Chemiker.

Königsberg.

Hartungsche Buchdruckerei.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41535709_0073

Über α und β Naphtylglycin und deren Derivate.

Vor einiger Zeit[1]) habe ich in einer kurzen Mitteilung die wichtigsten Ergebnisse meiner Untersuchungen über α und β Naphtylglycin und deren Derivate veröffentlicht und stellte gleichzeitig eine ausführlichere Abhandlung in Aussicht, die ich nunmehr im Nachstehenden folgen lasse.

Über die Einwirkung von halogensubstituierten Essigsäuren auf die Monamide der Benzolkohlenwasserstoffe bezw. auf Anilin haben zuerst Michaelsohn und Lippmann[2]) Versuche angestellt, indem sie aus Monobromessigsäure und Anilin das Phenylglycocoll $CH_2—NHC_6H_5—COOH$ darstellten. Schulzen und Nencki[3]) erhielten denselben Körper aus Monochloressigsäure und Anilin und auf gleichem Wege gewann ihn P. J. Meyer,[4]) der noch eine Reihe von Derivaten desselben sowie des homologen Toluylglycocolls darstellte. Die Untersuchungen des Letzteren wurden späterhin von Schwebel[5]) wiederholt und durch die Darstellungen von neuen Derivaten erweitert. In letzter Zeit fand dieses Gebiet insbesondere seitens Bischofs sowie seiner Schüler[6]) bei ihren interessanten Untersuchungen über

1) Berichte, Bd. XXII, Seite 2371.

2) Michaelsohn und Lippmann, Ann. Chem. Pharm. CXXXIX, Seite 235.

3) Schulzen und Nencki, Berichte II, Seite 570.

4) Paul J. Meyer, Berichte VIII, 1156.

5) Schwebel, Berichte X, 2046.

6) Bischof, Berichte XXII, Seite 1774.

„ Berichte XXIII, Seite 2003.

„die Piperazine“ eine eingehende Bearbeitung, und gereicht es mir zur Freude, zu konstatieren, dass diese die von mir mitgeteilten Ergebnisse bei ihren Arbeiten bestätigt fanden.

α Naphtylglycin.

α $CH_2NH \cdot C_{10}H_7 - COOH$.

In meiner früheren Mitteilung habe ich bemerkt, dass die Reaktion bei Einwirkung von Monochloressigsäure auf α Naphtylamin gemäss der Gleichung vor sich geht:

$$2\,C_{10}H_7NH_2 + CH_2ClCOOH = CH_2NH \cdot C_{10}H_7 - COOH + C_{10}H_7NH_2 \cdot HCl.$$

Wie jedoch eine eingehende Untersuchung gezeigt hatte, ist diese Angabe nicht ganz richtig. Es entsteht nicht unmittelbar das α Glycin, sondern zunächst eine salzartige Verbindung von α Glycin mit α Naphtylamin. Der Grund, weshalb mir dieser Umstand anfangs entgangen war, ist darin zu suchen, dass ich nach vollendeter Einwirkung der Monochloressigsäure auf α Naphtylamin zum Ganzen Natronlauge zusetzte, welche dieses Salz sowohl wie das gleichzeitig gebildete salzsaure α Naphtylamin in die bezüglichen Komponenten zerlegte. Beim nachherigen Abfiltrieren erhielt ich auf dem Filter α Naphtylamin und im Filtrate das Natronsalz des α Glycins. Ich glaubte nun annehmen zu müssen, dass das α Naphtylamin einzig und allein von dem zerlegten salzsauren α Naphtylamin herrühre, und hierdurch ist diese irrige Auffassung des Reaktionsverlaufes entstanden. Bei dem Bildungsprozesse des α Naphtylglycins nach meiner Methode sind überhaupt drei Phasen zu verfolgen:

1. Beim Zusammenbringen von α Naphtylamin mit Monochloressigsäure entsteht in der Kälte zu-

nächst das monochloressigsaure Salz des α Naphtylamins, gemäss der Gleichung

$$C_{10}H_7NH_2 + CH_2ClCOOH = CH_2ClCOOH \cdot C_{10}H_7NH_2.$$

2. Beim nachherigen Kochen entzieht nun das Chlor der Monochloressigsäure einem weiteren Naphtylaminmolekül einen Wasserstoff unter Bildung von Salzsäure, der Naphtylaminrest tritt an dessen Stelle und die freigewordene Salzsäure vereinigt sich mit einem anderen Naphtylaminmolekül zu salzsaurem Naphtylamin, wie dieses durch die Gleichung versinnlicht wird:

$$CH_2ClCOOH \cdot C_{10}H_7NH_2 + 2\,C_{10}H_7NH_2$$
$$= CH_2NH.\,C_{10}H_7 - COOH \cdot C_{10}H_7NH_2 + C_{10}H_7NH_2 \cdot HCl.$$

3. Der darauf folgende Zusatz von Natronhydrat bewirkt schliesslich eine Abspaltung des Naphtylamins aus seinen salzartigen Verbindungen mit dem Naphtylglycin und der Salzsäure, indem, wie dieses aus den Gleichungen ersichtlich wird:

1. $CH_2NH \cdot C_{10}H_7COOH \cdot C_{10}H_7NH_2 + NaOH$
$= CH_2NHC_{10}H_7 - COONa + C_{10}H_7NH_2 + H_2O$
2. $C_{10}H_7NH_2 \cdot HCl + NaOH = C_{10}H_7NH_2 + NaCl$
$+ H_2O$

gleichzeitig die Bildung der bezüglichen Natronsalze veranlasst wird.

Zur Gewinnung des α Naphtylglycins bringt man fein gepulvertes α Naphtylamin im Verhältnisse von drei Molekülen in einen geräumigen Kolben und fügt die berechnete Menge Monochloressigsäure entsprechend der Gleichung:

$$3C_{10}H_7NH_2 + CH_2ClCOOH$$
$$= CH_2HN \cdot C_{10}H_7 - COOH \cdot C_{10}H_7NH_2 + C_{10}H_7NH_2 \cdot HCl$$

in wässeriger Lösung hinzu. Das Gemisch erstarrt allsogleich unter Bildung des Additionsproduktes zu einem festen Brei, indem gleichzeitig die hellgraue Farbe des angewandten α Naphtylamins ins Rosenrote umschlägt.

Man giebt alsdann eine grössere Quantität Wasser hinzu, etwa bis zur Hälfte des Kolbens, und erwärmt das Ganze zuerst vorsichtig auf dem Sandbade. Mit zunehmender Reaktion, die sich in der Absonderung schmelzender Teile aus dem festen Reaktionsbrei kund giebt, steigert man die Hitze, bis schliesslich das Wasser ins Kochen gerät und ein starkes Stossen des unter dem Wasser sich ansammelnden, geschmolzenen Reaktionsproduktes sich einzustellen beginnt. Man entfernt hiernach die Wärmequelle, lässt ein wenig abkühlen und setzt so lange Natronlauge hinzu, bis nach wiederholtem Umschütteln eine deutliche alkalische Reaktion wahrzunehmen ist. Man kocht alsdann von neuem auf, setzt, wenn bei erneuerter Prüfung die alkalische Reaktion etwa ausbleiben sollte, eine weitere Quantität Natronlauge hinzu und lässt nach nochmaligem Aufkochen das Ganze langsam erkalten. Das abgeschiedene α Naphtylamin wird alsdann an der Pumpe abgesaugt, und empfiehlt es sich zur Erzielung höherer Ausbeuten den Niederschlag vom Filter zu nehmen, in eine Reibschale zu geben, mit Wasser tüchtig durchzureiben und wiederum abzufiltrieren, da derselbe nicht unerhebliche Mengen des Naphtylglycinsalzes zurückhält. Die Filtrate werden hiernach vereinigt und zur Entfernung der geringen Mengen von in Lösung gegangenen Harzes mit Äther ausgeschüttelt. Nachdem die Lösung des Natronsalzes mittels des Scheidetrichters von der Ätherschicht getrennt worden, wird erstere in einen Kolben gebracht und bis zur vollständigen Verjagung des vom Wasser absorbierten Äthers auf dem Wasserbade unter öfterem Umschwenken erwärmt. Nach erfolgter Entfernung des Äthers wird zur Flüssigkeit so lange Salzsäure hinzugetröpfelt, als noch eine Fällung bewirkt wird. Das Naphtylglycin scheidet sich hierbei in Form eines schön weis-

sen krystallinischen Niederschlages ab, der auf einem Filter gesammelt und unter wiederholtem Auswaschen mit reinem Wasser auf der Pumpe abgesaugt wird. Es ist angezeigt, die Operation thunlichst schnell auszuführen, da die Substanz im feuchten Zustande unter Annahme einer grünlich blauen Färbung sich zu oxydieren geneigt ist, welche beim nachherigen Umkrystallisieren nur schwierig zu beseitigen ist. Nach Beendigung dieser Operation wird der Filterinhalt auf eine Thonplatte gegeben, möglichst gut auf dieser verteilt und zum Trocknen in einem geschlossenen, vor Licht geschützten Raume aufbewahrt. Nach dem Trocknen wird die Substanz zwei- bis dreimal aus Weingeist umkrystallisiert, wobei sie in schönen glitzernden, einen schwachen Stich ins Violette zeigenden Nadeln erhalten wird. Dieselben werden zwischen Fliesspapier abgepresst und im Vacuum über Schwefelsäure getrocknet. Die Ausbeuteverhältnisse an dem Rohprodukte sind sehr befriedigende. Ich erhielt bei sorgfältigem Operieren von 100 g angewandtem α Naphtylamin ca. 37 g α Naphtylglycin, während die Theorie 46.8 g verlangt, also ca. 79 pCt. der theoretischen Ausbeute. Nichtsdestoweniger erschien es von Interesse zu versuchen, ob nicht durch Zusatz von Natriumacetat die Reaktion derart modificiert werde, dass die bei der Reaktion frei werdende Salzsäure durch dieses gebunden werde und andererseits durch die dabei abgeschiedene Essigsäure die Bildung eines Salzes zwischen dem Naphtylglycin und dem Naphtylamin hintangehalten werde, so dass alles angewandte Naphtylamin, entsprechend der Gleichung:

$$C_{10}H_7NH_2 + CH_2Cl—COOH + CH_3—COONa$$
$$= CH_2HN \cdot C_{10}H_7—COOH + NaCl + CH_3—COOH.$$

zu Glycin verwandelt werde.

Der Versuch bestätigte jedoch diese Erwartung nicht.

Lässt man α Naphtylamin auf Monochloressigsäure unter Zusatz von Natriumacetat einwirken, so geht die Bildung des Naphtylglycins in der gewöhnlichen Weise vor sich und es zeigte sich, dass die Ausbeuteverhältnisse nach diesem Verfahren viel ungünstigere sind, als nach ersterem. Dieser letztere Umstand erweckte anfangs den Verdacht, dass unter diesen Verhältnissen die Reaktion von einer sekundären begleitet sei, indem das Naphtylglycin durch weitere Einwirkung von Monochloressigsäure, entsprechend der Gleichung:

$$CH_2—HNC_{10}H_7—COOH + CH_2Cl—COOH + CH_3—COONa$$
$$= NaCl + CH_3COOH + C_{10}H_7N\begin{matrix}CH_2—COOH\\CH_2—COOH\end{matrix}$$

in Naphtylimidodiessigsäure übergehe. Es wurde nach diesem Produkte gefahndet, doch konnte dessen Entstehung nicht konstatiert werden. Es erhellt hieraus, dass der vorbeschriebene Weg zur Gewinnung des α Naphtylglycins als der derzeit ausgiebigste zu betrachten ist.

Der Körper schmilzt unter Gasentwickelung und Zersetzung bei 184°—186° C. (unkorr.)[1]) Er ist unlöslich in Wasser und Ligroin, wenig löslich in Benzol und Äther, löslich in Alkohol und Eisessig. Mit Platinchlorid liefert die Verbindung, in Salzsäure gelöst, ein gut charakterisiertes Chloroplatinat. Die dem Körper zugeschriebene Konstitution geht zweifellos hervor: 1. Aus dem Reaktionsverlaufe, 2. aus seiner Fähigkeit, Salze zu bilden, 3. aus dessen weiter unten beschriebenen Derivaten, bei deren Verseifung Alkalisalze desselben entstehen.

---

1) In der früheren Mitteilung ist bedauerlicherweise durch ein Versehen der Schmelzpunkt als bei 198–199° C. liegend angegeben worden.

Die Analyse ergab Zahlenwerte, welche für die Formel

$CH_2—HNC_{10}H_7—COOH$ resp.

scharf stimmten.

I. 0.1765 g Substanz gaben 0.4620 g CO_2 und 0.0885 g H_2O
II. 0.1690 g Substanz gaben 0.4430 g CO_2 und 0.0855 g H_2O
III. 0.1940 g Substanz lieferten bei 17° — entsprechend 14.4 mm Wassertension — und 759 mm Barometerstand 11.2 ccm feuchten Stickstoffs.

	Berechnet		Gefunden		
für $CH_2—HNC_{10}H_7—COOH$			I	II	III.
C_{12}	144	71.64	71.38	71.49	—
H_{11}	11	5.47	5.57	5.62	—
N	14	6.97	—	—	6.68
O_2	32	15.92	—	—	—
	201	100.00			

Silbersalz des α Naphtylglycins.

Das Silbersalz dieser Säure wird erhalten, indem man dieselbe in Wasser suspendiert, mit verdünntem Ammoniak bis zur Neutralisation versetzt, die erhaltene Lösung zur Beseitigung der etwa ungelöst bleibenden, unerheblichen Verunreinigungen filtriert und Silbernitrat, bis keine Fällung mehr entsteht, hinzugiebt. Das abgeschiedene Silbersalz wird daraufhin an der Pumpe abgesaugt, mit wenig Wasser gewaschen und im Vacuum über Schwefelsäure getrocknet. Es krystallisiert in silberglänzenden Blättchen, die sich an der Luft langsam schwärzen und beim Erhitzen unter Spiegelbildung reduciert werden. Nach den Resultaten der Analyse besitzt dieses die Zusammensetzung $CH_2HNC_{10}H_7COOAg + 1H_2O$.

I. 0.2115 g Substanz gaben 0.3457 g CO_2 und 0.0751 g H_2O.

II. 0.2573 g Substanz gaben 0.0851 g Ag.

	Berechnet. für $CH_2HNC_{10}H_7—COOAg+1aq.$		Gefunden. I.	II.
C_{12}	144	44.16	44.57	—
H_{12}	12	3.67	3.94	—
N	14	4.28	—	—
O_3	48	14.73	—	—
Ag	108	33.16	—	33.07
	326	100.00		

Bleisalz des α Naphtylglycins.

Zur Darstellung dieser Verbindung wird eine neutral reagierende Lösung des Glycins in Ammoniak mit essigsaurem Blei, bis keine Fällung mehr entsteht, versetzt. Der erzeugte Bleisalzniederschlag wird auf einem Filter gesammelt, mit Wasser sorgfältig ausgewaschen und aus sehr verdünntem Weingeist umkrystallisiert. Man erhält denselben hierdurch in schönen rosenroten Krystallen, die schwer löslich in Wasser und noch schwieriger löslich in Weingeist sind.

α Naphtylglycinäthyläther.

$\alpha\, CH_2HNC_{10}H_7—COOC_2H_5.$

Lässt man 2 Moleküle α Naphtylamin auf 1 Molekül Monochloressigsäureäthyläther in alkoholischer Lösung bei einer Temperatur von 90—100°C. 12—15 Stunden im Rohre auf einander einwirken, so entsteht der α Naphtylglycinäthyläther. Durch Erhöhung der Temperatur auf 140° C. kann die Reaktion wesentlich beschleunigt werden, doch erscheint dies unvorteilhaft, indem hierbei ein nicht unerheblicher Teil des Produktes der vollständigen Verharzung anheimfällt. Nach vollendeter Erhitzung erstarrt der dunkel gefärbte Inhalt des Rohres zu einer krystallinischen Masse, die aus dicht an einan-

der gelagerten glitzernden Nadeln besteht, welche einesteils dem bei dieser Reaktion sich bildenden salzsauren α Naphtylamin, anderesteils dem entstandenen Äthyläther angehören. Mit Hilfe eines Drahtes und nötigenfalls unter Zusatz von kochendem Wasser wird die feste, erstarrte Masse aus dem Rohre herausgeschafft und in ein Becherglas gebracht. In diesem wird dann das Produkt zur Beseitigung des salzsauren α Naphtylamins mit destilliertem Wasser ausgekocht, abfiltriert und diese Operation so oft wiederholt, bis im erkalteten Filtrate auf Zusatz eines Alkalis keine Niederschlagsbildung von α Naphtylamin mehr wahrzunehmen ist. Den letzten Waschwässern fügt man noch einige Tropfen Salzsäure hinzu, um die kleinen Mengen des der Reaktion entgangenen α Naphtylamins als salzsaures Naphtylamin von dem Reaktionsprodukte zu beseitigen. Doch ist der Umstand, dass das Filtrat auf Zusatz eines Alkalis keine Fällung mehr aufweist, kein genügendes Kennzeichen, um annehmen zu können, dass alles Naphtylamin von dem Reaktionsprodukte abgesondert worden sei.

Die dunkle, unter dem heissen Wasser geschmolzene Reaktionsmasse erfährt anscheinend keine vollständige Durchdringung von Seite der salzsauren Flüssigkeit, und hierdurch entziehen sich nicht unwesentliche Mengen von Naphtylamin, eingehüllt von der ersteren, dem Einflusse der verdünnten Salzsäure. Durch fortgesetztes Auskochen diesem Übelstande abzuhelfen, erscheint nicht angezeigt, da, abgesehen von dem lästigen, heftigen Stossen, wovon diese Operation begleitet ist, auch wohl die Möglichkeit hierbei nicht ausgeschlossen ist, dass der gebildete Äther dadurch eine Verseifung erleide. Ein Mittel zur Trennung dieser beiden Körper ist uns jedoch in ihrer abweichenden Anlage zur Bildung von Salzen gegeben. Da der gebildete Äther eine Imidverbindung darstellt,

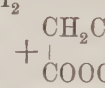
das Naphtylamin hingegen eine Amidoverbindung ist, so ist erstere weniger befähigt, bei der Behandlung mit verdünnter Schwefelsäure ein Salz zu liefern, als letztere, indem das Salz jener, wenn es überhaupt entstehen würde, durch dass Wasser eine sofortige Rückspaltung erfahren würde. In Berücksichtigung dieser Thatsache nimmt man den gebildeten Naphtylglycinäther durch Ausschütteln mit Äther in diesem auf, trennt durch den Scheidetrichter und filtriert die ätherische Lösung durch ein trockenes Filter. Versetzt man nunmehr diese mit verdünnter Schwefelsäure und schüttelt kräftig durch, so beobachtet man die sofortige Bildung einer festen krystallinischen Substanz, die als dichte, schwammige Masse die beiden Flüssigkeitsschichten durchdringt. Durch Absaugen an der Pumpe unter Zusatz von Alkohol, welcher dazu dient, sowohl dem Wasser als der Ätherflüssigkeit den gleichzeitigen Durchgang durch das Filter zu ermöglichen, von der Flüssigkeit getrennt, erscheint der Niederschlag als eine in schönen atlasglänzenden, schwach violett gefärbten Blättchen krystallisierende Verbindung, welche bei näherer Untersuchung in allen ihren Eigenschaften sich identisch mit dem schwefelsauren Salze des α Naphtylamins erwies. Nachdem auf diesem Wege die vollständige Beseitigung des dem gebildeten Äther anhaftenden α Naphtylamins bewerkstelligt worden war, wurde ersterer durch erneuten Zusatz von Äther zum Filtrate ausgeschüttelt und die ätherische Lösung nach erfolgtem Trocknen mit Chlorcalcium zum Verdunsten gebracht. Es bleibt hierbei eine dunkle, konsistente, harzige Masse zurück, aus welcher trotz aller Kunstgriffe und vorgegangener Änderungen in der Behandlungsweise des ursprünglichen Produktes die Absonderung des Äthers im analysenreifen Zustande nicht gelang, indem das Ätherprodukt in den üblichen Lösungsmitteln, ausser Wasser, leicht löslich

ist und ein gleiches Verhalten das ihn begleitende Harz zeigt. Die Destillation im Vacuum verlief gleichfalls resultatlos, indem hierbei wohl, ungeachtet vorhergegangener sorgfältiger Entfernung der letzten Spuren des zur Lösung benützten Äthers, ein starkes Aufschäumen erfolgte, aber kein Destillationsprodukt überzugehen sich anschickte. Nichtsdestoweniger ist sein Vorhandensein bezw. seine Bildung ausser Frage gestellt, und zwar geht dieses: 1. Aus dem unten beschriebenen Reaktionsverlaufe, 2. aus dem Umstande, dass das Ätherprodukt, mit alkoholischem Kali verseift, auf Zusatz einer Säure einen Niederschlag liefert, der in allen Eigenschaften mit α Naphtylglycin übereinstimmt, 3. aus der Bildung des weiter unten beschriebenen, gut charakterisierten Amidoderivates bei Behandlung desselben mit alkoholischem Ammoniak, — zweifellos hervor. Ich behalte mir vor, gelegentlich die Darstellung desselben auf anderem Wege, sei es durch Einwirkung des Kali- oder Silbersalzes des α Naphtylglycins auf Jodäthyl, sei es durch Erhitzen unter Druck einer mit Salzsäuregas gesättigten alkoholischen Lösung von α Naphtylglycin zu versuchen, da möglicherweise sich derselbe auf diesen Wegen in besser charakterisiertem Zustande erlangen lassen werde als nach obigem Verfahren.

Zur Feststellung des Reaktionsverlaufes wurde ein Teil des Filtrates des mit kochendem Wasser behandelten Rohrinhaltes mit Ammoniak bis zum Vorwalten desselben versetzt. Der hierdurch hervorgerufene Niederschlag wurde abfiltriert, mit Wasser gewaschen, aus Weingeist umkrystallisiert und sowohl durch den Schmelzpunkt als die übrigen Eigenschaften mit α Naphtylamin identificiert. Das Filtrat desselben wurde hiernach zur Zerstörung der geringen, in demselben enthaltenen Mengen organischer Substanz mit konzentrierter Salpetersäure

längere Zeit aufgekocht und schliesslich mit salpetersaurem Silber versetzt. Die Bildung eines Niederschlages von Chlorsilber bewies die Anwesenheit von Salzsäure. Bei Einwirkung von α Naphtylamin auf Monochloressigsäureäthyläther verläuft sonach die Reaktion im Sinne der Gleichung:

$$2C_{10}H_7NH_2 + CH_2Cl—COOC_2H_5$$
$$= CH_2 \cdot HNC_{10}H_7 — COOC_2H_5 + C_{10}H_7NH_2 \cdot HCl$$

bezw. 2 +  =

α Naphtylglycinamid.

$$\alpha\, CH_2 — HNC_{10}H_7 — CONH_2.$$

Zur Darstellung dieser Verbindung behandelt man das vorbeschriebene Ätherprodukt mit einer gesättigten, alkoholischen Lösung von Ammoniak. Zu diesem Zwecke bringt man den Äther, etwa 10 g, in ein Rohr und führt dieses, da der Äther infolge seiner konsistenten Beschaffenheit aus dem Gefässe nur schwierig zu entleeren ist, zweckmässig in der Weise aus, dass man diesen in einer geringen Menge Alkohol auflöst, die Lösung samt den etwaigen Nachspülungen in das Rohr schafft und hierzu eine gesättigte alkoholische Ammoniaklösung hinzufügt. Nach dem Zuschmelzen erhitzt man das Rohr im Wasserbade 10—12 Stunden bei einer Temperatur von 90°—95°. Um Gewissheit zu haben, dass aller vorhandene Äther in das Amid übergeführt werde, ist es zweckentsprechend, das Rohr nach dem Erkalten zu öffnen, durch Einleiten von Ammoniak wiederum zu sättigen und nach dem Zuschmelzen der vorbeschriebenen Behandlung von neuem zu unterziehen.

Es ist jedoch unthunlich, zur Erhöhung des Sättigungsvermögens Eiskühlung anzuwenden, da die so übersättigten Lösungen beim nachherigen Erhitzen leicht explodieren. Nach beendigtem Erhitzen erstarrt der Inhalt des Rohres zu einem festen krystallinischen Brei, welcher in einen Kolben entleert und sodann filtriert wird. Zur Gewinnung der in der Mutterlauge enthaltenen Substanzmenge wird dieselbe auf dem Wasserbade eingedampft und der Rückstand mit der auf dem Filter vorhandenen Menge vereinigt. Die so gewonnene Rohsubstanz wird einem mehrmaligen Umkrystallisieren aus Weingeist bis zum konstanten Schmelzpunkte unterzogen, und man gewinnt schliesslich ein reines, in schönen weissen Nadeln krystallisierendes Produkt. Der Körper ist unlöslich in Wasser und Ligroin, schwer löslich in Benzol und Weingeist, löslich in Alkohol, Äther. Er schmilzt bei 203—205° C. (unkorr.) unter Zersetzung. Zur Feststellung der Konstitution des Körpers wurde eine kleine Menge desselben am Rückflusskühler mit alkoholischem Kali verseift. Es trat hierbei ein scharfer Geruch nach Ammoniak auf, welches durch die bekannten Reaktionen als solches noch weiterhin konstatiert wurde. Nach einstündiger Verseifung wurde der Kolbeninhalt abgekühlt und mit verdünnter Salzsäure bis zur deutlich sauren Reaktion versetzt. Es fiel hierbei ein krystallinischer Niederschlag heraus, der durch Schmelzpunkt und Eigenschaften sich mit α Naphtylglycin identisch erwies. Dieses Verhalten beweist, dass der Körper ein Säureamid sei, dessen Verseifung gemäss der Gleichung vor sich ging:

Ia. $CH_2NHC_{10}H_7 - CONH_2 + KOH$
$= CH_2 - HNC_{10}H_7COOK + NH_3$

Ib. $CH_2\,HNC_{10}H_7COOK + HCl$
$= CH_2 - HNC_{10}H_7COOH + KCl.$

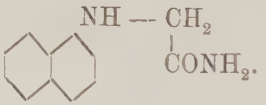
Mit diesem Verhalten stehen die Resultate der Analyse, für welche die Substanz im Wasserstoffstrome im Vacuum getrocknet worden ist, im Einklange, welche ergaben:

I. 0.1705 g Substanz gaben 0.4485 g CO_2 und 0.0950 g H_2O,

II. 0.1520 g Substanz gaben 0.4005 g CO_2 und 0.0840 g H_2O.

	Berechnet		Gefunden	
für $CH_2 — HNC_{10}H_7 — CONH_2$			I.	II.
C_{12}	144	72.00	71.74	71.86
H_{12}	12	6.00	6.19	6.14
N_2	28	14.00	—	—
O_1	16	8.00	—	—
	200	100.00		

Der Körper ist sonach das α Naphtylglycinamid von der Struktur:



α Naphtylglycin - α Naphtylamin.

α.-α $C_{10}H_7NH \cdot CH_2 — COOH \cdot C_{10}H_7NH_2$.

Wie schon früher hervorgehoben, entsteht bei Einwirkung von α Naphtylamin auf Monochloressigsäure nicht unmittelbar das α Naphtylglycin, sondern es wird zunächst die Bildung eines Salzes veranlasst, dessen Säureteil das α Naphtylglycin und dessen Base α Naphtylamin bildet. Im Rohzustande erscheint diese Substanz als eine schmierige Masse, die nur schwierig erstarrt. Man erhält dieselbe auch in der Weise, dass man eine genau neutralisierte heisse Lösung von α Naphtylglycin in Natronlauge mit der entsprechenden, berechneten Quan-

tität salzsauren α Naphtylamins, in siedendem Wasser gelöst, zusammenbringt. Die im Sinne der Gleichung:

$$C_{10}H_7NH\cdot CH_2COONa + C_{10}H_7NH_2\cdot HCl = NaCl + C_{10}H_7NHCH_2-COOH\cdot C_{10}H_7NH_2$$

sich hierbei bildende Verbindung scheidet sich in Gestalt eines hellen Niederschlages ab, der abfiltriert, mit Wasser gut ausgewaschen und zunächst aus Weingeist umkrystallisiert wird. Nach vollständiger Verdunstung des letzteren wird die Substanz wiederholt aus Benzol umkrystallisiert und mit Petroleumäther gewaschen. Man erhält schliesslich den Körper in warzenförmigen, bräunlich gefärbten Krystallen. Derselbe ist unlöslich in Wasser und Ligroin, schmilzt unter Wasser, ist leicht löslich in Alkohol, Äther, löslich in Weingeist und Benzol. Beim Erhitzen auf 60° lieferte der Körper eine Schmiere, aus welcher ein gut charakterisierter Körper nicht zu fassen war. Durch anhaltendes Kochen mit Wasser wird er teilweise in seine Komponenten zerlegt. Diese Thatsache sowie der Umstand, dass er durch Alkalien in wässeriger Lösung eine sofortige Spaltung erfährt, lassen keine Zweifel über seine salzartige Natur zu. In Übereinstimmung mit diesem Verhalten stehen die Resultate der Analyse, welche folgende Zahlenwerte ergab:

I. 0.1640 g Substanz gaben 0.4585 g CO_2 und 0.0890 g H_2O.
II. 0.1575 g Substanz gaben 0.4405 g CO_2 und 0.0885 g H_2O.

	Berechnet		Gefunden	
für $C_{10}H_7NH\cdot CH_2-COOH\cdot C_{10}H_7NH_2$			I.	II.
C_{22}	264	76.74	76.22	76.27
H_{20}	20	5.82	6.02	6.24
N_2	28	8.14	—	—
O_2	32	9.30	—	—
	344	100.00		

d. h. der Körper ist α Naphtylglycin - α Naphtylamin:

$$NH \cdot CH_2COOH—NH_2$$

α Nitrosonaphtylglycin.

$$\alpha\, CH_2—NNO—C_{10}H_7—COOH.$$

Zur Darstellung dieser Verbindung versetzt man eine in Eis gekühlte Lösung des Ammonsalzes des α Naphtylglycins mit der quantitativen berechneten Menge salpetrigsauren Natriums und fügt so lange unter fortwährendem Umschütteln tropfenweise verdünnte kalte Essigsäure hinzu, als noch eine Fällung entsteht. Diese Verbindung ist sehr empfindlicher Natur und konnte trotz mannigfacher Variationen in der Darstellungs- und Reinigungsweise derselben im analysenreifen Zustande nicht erhalten werden. Die geringsten Mengen derselben geben mit Mineralsäuren eine blaue Färbung. Ausserdem zeigt diese Verbindung mit Phenol und Schwefelsäure in ausgezeichneter Weise die Liebermannsche Farbenreaktion. Die Reduktion derselben mit Zinkstaub und Essigsäure lässt sich nicht durchführen, dagegen erhält man mit Zinnchlorür und verdünnter Salzsäure ein gut charakterisiertes Zinndoppelsalz, nach dessen Zerlegung durch Schwefelwasserstoff jedoch bei der Verbindung nicht die den Hydrazinkörpern eigentümlichen Eigenschaften zu konstatieren waren.

B-Verbindungen.

β Naphtylglycin.

$$\beta\, CH_2—HNC_{10}\, H_7—COOH.$$

Entgegen dem Verhalten von Anilin, welches nach den Angaben von Lippmann und Michaelsohn bei der

analogen Reaktion direkt das Phenylglycin liefert, ist beim β Naphtylamin die unmittelbare Bildung von β Naphtylglycin nicht zu konstatieren. Lässt man nämlich Monochloressigsäure in wässeriger Lösung auf β Naphtylamin einwirken, so entsteht in der Kälte durch direkte molekulare Addition das monochloressigsaure Salz des β Naphtylamins, im Sinne der Gleichung:

$$C_{10}H_7NH_2 + CH_2Cl—COOH = CH_2Cl—COOH.H_2NC_{10}H_7$$

Bei weiterer Einwirkung in der Kochhitze entsteht als Reaktionsprodukt eine salzartige Verbindung des β Naphtylamins mit dem β Naphtylglycin, entsprechend der Gleichung:

$$2\,C_{10}H_7NH_2 + CH_2ClCOOH.H_2NC_{10}H_7$$
$$= CH_2—HNC_{10}H_7—COOH.H_2NC_{10}H_7 + C_{10}H_7NH_2.HCl.$$

Der Prozess der Einwirkung von β Naphtylamin auf Monochloressigsäure verläuft sonach, wenn man beide Phasen der Reaktion in einer Gleichung zum Ausdruck bringt, gemäss der Gleichung:

$$3C_{10}H_7NH_2 + CH_2ClCOOH$$
$$= CH_2—HNC_{10}H_7—COOH.H_2NC_{10}H_7 + C_{10}H_7NH_2.HCl.$$

Ein Blick auf diese Gleichung lehrt uns, dass bei dieser Reaktion stets je zwei Moleküle β Naphtylamin der Umwandlung in Naphtylglycin entgehen. Obwohl das β Naphtylamin kein sehr kostbares Produkt ist und, wie nachstehend dargelegt werden wird, die zu Glycin nicht umgesetzten Mengen desselben leicht wiedergewonnen werden können, so erschien es doch wünschenswert, durch geeignete Zusätze den Gang der Reaktion derart zu modificieren, dass der grösste Teil des angewandten Naphtylamins der Umgestaltung zu Naphtylglycin unterliege. Hierzu standen zwei Wege offen. Einesteils drängte sich die Vermutung auf, dass durch einen Überschuss an Monochloressigsäure in dem Verhältnisse, dass nur zwei Moleküle Naphtylamin von

einem Molekül Monochloressigsäure angegriffen werden, es verhindert werden würde, dass das Naphtylamin an dem entstehenden Naphtylglycin molekular angelagert verbleibe. Anderesteils liess sich annehmen, dass der Zusatz eines Alkalisalzes die Reaktion in der Weise beeinflussen würde, dass die Salzbildung zwischen dem Naphtylglycin und dem Naphtylamin hintangehalten und auch ausserdem das zur Bindung der bei dieser Reaktion frei werdenden Salzsäure erforderliche Naphtylaminmolekül durch dasselbe ersetzt werden würde. In ersterem Falle sollte demnach der erwartete Reaktionsverlauf gemäss der Gleichung sich gestalten:

$$2C_{10}H_7NH_2 + CH_2ClCOOH = CH_2HNC_{10}H_7{-}COOH + C_{10}H_7NH_2.HCl.$$

bezw. a) $C_{10}H_7NH_2 + CH_2ClCOOH = CH_2Cl.COOH.H_2NC_{10}H_7.$

b) $C_{10}H_7NH_2 + CH_2Cl{-}COOH.H_2NC_{10}H_7 = CH_2NHC_{10}H_7{-}COOH.H_2NC_{10}H_7 + HCl.$

c) $CH_2{-}HNC_{10}H_7{-}COOH.C_{10}H_7NH_2 + HCl = CH_2{-}HNC_{10}H_7{-}COOH + C_{10}H_7NH_2.HCl.$

Im zweiten Falle sollte der Prozess gemäss der Gleichung verlaufen:

$$C_{10}H_7NH_2 + CH_2ClCOOH + CH_3COONa = CH_2{-}HNC_{10}H_7{-}COOH + NaCl + CH_3{-}COOH.$$

Die angestellten Versuche bestätigten jedoch diese Erwartungen nicht. Lässt man einen Überschuss an Monochloressigsäure in dem durch die erstere Gleichung ausgedrückten Verhältnisse auf β Naphtylamin zur Einwirkung gelangen, so scheidet sich, wie gewöhnlich, nach dem Aufkochen der wässerigen Lösung das gebildete Naphtylglycin-Naphtylaminsalz als geschmolzene Masse zu Boden, und die Ausbeuteverhältnisse an derselben im Vergleich zu denjenigen, welche durch Einwirkung von 3 Molekülen Naphtylamin auf 1 Molekül Monochlor-

essigsäure sich ergeben, lassen erkennen, dass der Überschuss an Monochloressigsäure ausser Wirkung bleibt und daher verloren geht. Der zweite eingeschlagene Weg zur direkten Gewinnung des β Naphtylglycins erwies sich gleichfalls als erfolglos. Sowohl in wässeriger wie in alkoholischer Lösung war beim Zusatz von essigsaurem Natrium und nachfolgender Erwärmung am Rückflusskühler eine Umsetzung im obigen Sinne nicht wahrzunehmen.

Im letzteren Falle deutete der markante Geruch nach Monochloressigsäureäthyläther, dass eine sekundäre Reaktion in Form der Einwirkung des Alkohols auf die Monochloressigsäure unter Bildung des Äthyläthers dieser Säure, entsprechend der Gleichung:

$C_2H_5OH + CH_2Cl—COOH = CH_2Cl—COOC_2H_5 + H_2O$

von statten ging. Dies erscheint wohl begreiflich, wenn man berücksichtigt, dass das essigsaure Natrium hierbei im geschmolzenen, also wasserfreien Zustande angewandt worden war und daher befähigt war, wasserentziehend zu wirken, grade so wie die gasförmige Salzsäure, welche zum Zwecke der Ätherbildung gewöhnlich eingeleitet wird, infolge ihres hohen Lösungsvermögens in Wasser dieses an sich zu ziehen bestrebt ist.

Die Versuche zur unmittelbaren Gewinnung des β Naphtylgycins waren sonach von negativem Erfolge begleitet, und erscheint daher der durch die erste Gleichung versinnlichte Weg zu seiner Darstellung in Gestalt eines Salzes vor der Hand der einzig in Betracht zu ziehende zu sein. Doch liess sich aus diesen Versuchen ein Einblick in die Art und Weise des Reaktionsverlaufes gewinnen. Beim Zusammenbringen von β Naphtylamin mit Monochloressigsäure entsteht, wie schon angedeutet und vorauszusehen ist, das monochloressigsaure Salz dieser Verbindung. Das Naphtylaminmolekül, welches

eine additionelle Lagerung an die Monochloressigsäure erfuhr, bleibt bei der Reaktion vollständig intakt, indem zwischen diesem und dem Chlor der Monochloressigsäure keine Wechselwirkung stattfindet. Erst mit einem weiteren Naphtylaminmolekül tritt das Chlor in Reaktion, indem Salzsäure abgespalten wird und der Naphtylaminrest unter Bildung des Glycins an dessen Stelle gelangt.

Die entbundene Salzsäure vereinigt sich mit einem dritten Naphtylaminmolekül zu salzsaurem β Naphtylamin. Liegt ein solches nicht vor, so wirkt sie rückspaltend auf das noch nicht in Reaktion getretene monochloressigsaure Salz desselben und entzieht diesem das Naphtylamin. Bei Festhaltung der Thatsache, dass beim Zusammenbringen von β Naphtylamin mit Monochloressigsäure stets zunächst das monochloressigsaure Salz entsteht und die bei der Reaktion frei gemachte Salzsäure nicht ungebunden fortgeht, sondern als salzsaures Naphtylamin gebunden erscheint, würde es sonst unerklärlich bleiben, wie bei einem Mangel eines dritten zur Salzsäurebindung erforderlichen β Naphtylaminmoleküls das β Naphtylglycin-β Naphtylaminsalz als Reaktionsprodukt sich hätte ergeben können.

Zum Zwecke der Darstellung dieses Produktes bringt man fein gepulvertes β Naphtylamin im Verhältnis von 3 Molekülen in einen geräumigen Kolben, giebt hierzu die entsprechende Quantität Monochloressigsäure — 1 Molekül — in wässeriger Lösung hinzu und füllt hiernach den Kolben etwa bis zur Hälfte mit Wasser auf. Man erhitzt alsdann das Ganze auf dem Sandbade so lange, bis eine dunkle geschmolzene Masse sich abzuscheiden beginnt und die über derselben befindliche Flüssigkeit klar erscheint. Man giesst alsdann letztere vorsichtig ab, fügt von neuem eine Quantität Wasser hinzu, erhitzt wiederum, da die geschmolzene Masse

hierbei sofort erstarrt, bis zum Eintritt obiger Erscheinung und verfährt nach vorgenommener Dekantierung in gleicher Weise noch ein bis zwei Mal. In der abgegossenen Flüssigkeit erstarren die darin in Lösung gehaltenen Substanzen, als salzsaures Naphtylamin, unverändertes β Naphtylamin, allsogleich zu einem festen Brei und ist es daher nicht angezeigt, diese Flüssigkeit auch bei Benützung eines Heisswassertrichters zu filtrieren, da die Ausscheidung ihrer Bestandteile schon auf dem Filter vor sich zu gehen pflegt und eine weitere Filtration verhindert. Nach der letzten Auskochung ist es von Vorteil, da das geschmolzene Produkt zum Erstarren sehr geneigt ist und ohne Gefährdung des Kolbens schwierig herauszuschaffen ist, den ganzen Inhalt des Kolbens in eine entsprechende Porzellanschale rasch überzufüllen. Nach einiger Zeit erstarrt in dieser das geschmolzene Produkt zu einem festen harten Regulus, von welchem die aus der wässerigen Lösung auf diesem abgeschiedenen Substanzen durch einfaches Wegspülen leicht zu entfernen sind. Eine mehr als dreimalige Auskochung mit Wasser ist abzuraten, da das geschmolzene Produkt bei anhaltendem Kochen durch das Wasser in seine Bestandteile, wenn auch in geringem Masse, zerlegt wird und dabei das β Naphtylglycin, welches ebenfalls in Wasser löslich ist, mit den anderen Stoffen gleichzeitig abgegossen und der Verwertung entzogen werden kann.

In meiner ersten Abhandlung habe ich angegeben, dass zur Gewinnung des Glycins aus diesem geschmolzenen Produkte dasselbe zunächst mit konzentrierter Salzsäure gekocht und hiernach mit wässeriger Kalilauge behandelt werde. Herr Tager,[1]) welcher es nach dieser meiner

1) Berichte 1890, Seite 2005.

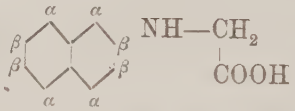
Methode darstellte, schlug zur Erzielung grösserer Ausbeuten einige kleine Modifikationen in der Bearbeitungsweise vor. Bei fortgesetzter Untersuchung habe ich jedoch gefunden, dass die Zersetzung mit Salzsäure umgangen werden kann und weitaus befriedigendere Ausbeuten an β Naphtylglycin erhalten werden, wenn man obiges Salz mit alkoholischem Kali unmittelbar verseift. Zu diesem Zwecke verreibt man in einer Reibschale das β-β Naphtylglycin-Naphtylaminsalz zu einem feinen Pulver, giebt dasselbe in einen Kolben, fügt eine angemessene Quantität Alkohol, die mit einer entsprechenden Menge konzentrierter Kalilauge — je nach der Konzentration etwa 1—2 Eprouretten voll für je 50 g Salz — versetzt ist, hinzu und erhitzt das Ganze sodann am Rückflusskühler, bis alles gelöst ist, was etwa ein bis zwei Stunden erfordert. Nach dem Erkalten, wobei sich ein grosser Teil des abgespaltenen Naphtylamins ausscheidet, verdünnt man mit Wasser, giebt das Ganze in einen Scheidetrichter und schüttelt mit Äther aus. Diese Operation lässt sich glatt durchführen, wenn man hierbei gewisse Vorsichtsmassregeln beobachtet. Bekanntlich sind stark alkalische Flüssigkeiten nicht leicht ausschüttelbar, indem sie in hohem Grade zu Emulsionen geneigt sind. Es ist daher nicht zu empfehlen, kräftig durchzuschütteln, sondern sachte hin und her zu schwenken und, befördert durch die gleichzeitige Anwesenheit von Weingeist, geht die Ausschüttelung des Naphtylamins bequem von statten. Man giesst hiernach die wässerige Lösung ab und wiederholt die Ausschüttelung, bis der Äther keine erhebliche Färbung mehr annimmt. Nachdem die rotbraune Lösung des Kalisalzes des β Naphtylglycins in dieser Weise vom Naphtylamin befreit worden ist, wird dieselbe in eine Schale gegeben und bis auf einen geringen Rest eingedampft. Das sich hierbei ausscheidende

Kalisalz wird mit Salzsäure zerlegt, das abgeschiedene Naphtylglycin auf einem Filter gesammelt und aus Wasser wiederholt umkrystallisiert. Man erhält alsdann die Substanz in prachtvollen, kanariengelben, schneeflockenähnlichen Krystallen, die zwischen Fliesspapier abgepresst und im Vacuum über Schwefelsäure getrocknet werden. Im feuchten Zustande ist die Substanz nicht haltbar, indem sie sich an der Luft unter Rotfärbung oxydiert. Der Körper schmilzt unter Schwärzung bei 133—134° C. (unkorr.), ist wenig löslich in kaltem Wasser, schwer löslich in heissem, löslich in Alkohol, Äther, Benzol und zersetzt sich schon bei 100°. Die wässerigen Mutterlaugen dieser Verbindung können weiterhin verwertet werden, indem man sie mit Kalilauge neutralisiert, eindampft und in der vorbeschriebenen Weise weiter behandelt. Ebenso bedarf es wohl keines Hinweises, dass die bei dieser Gewinnungsweise sowohl durch Abdunstung des Äthers zurückerhaltenen Naphtylaminmengen als auch die durch Zersetzung des bei der Reaktion entstehenden salzsauren β Naphtylamins mittels Ammoniak zurückgewonnenen Naphtylaminquantitäten nach erfolgtem Trocknen auf dem Wasserbade zur Darstellung neuer Naphtylglycinmengen Verwendung finden können. Für die Analyse wurde die Substanz über Schwefelsäure im Vacuum getrocknet und sie ergab folgende Zahlenwerte:

I. 0.2025 g Substanz gaben 0.5295 g CO_2 und 0.1030 g H_2O
II. 0.1830 g Substanz gaben 0.4795 g CO_2 und 0.0920 g H_2O
III. 0.2165 g Substanz lieferten bei 18°C — entsprechend 15.35 mm Wassertension — und bei 762 mm Barometerstand 12.6 ccm feuchten Stickstoffs.

	Berechnet		Gefunden		
für $CH_2HNC_{10}H_7—COOH$			I.	II.	III.
C_{12}	144	71.64	71.31	71.46	—
H_{11}	11	5.47	5.65	5.58	—
N	14	6.97	—	—	6.74
O_2	32	15.92	—	—	—
	201	100.00			

Der Körper ist sonach das β Naphtylglycin von der Konstitution



Bariumsalz des β Naphtylglycins.

Von den Salzen des β Naphtylglycins ist das Silbersalz im Gegensatz zu dem der α Verbindung sehr schlecht charakterisiert, indem es sich schon beim Trocknen an der Luft zersetzt. Man erhält dasselbe, indem man zu einer neutralen Auflösung von β Naphtylglycin in verdünntem Ammoniak so lange Silbernitrat hinzufügt, bis keine Fällung mehr entsteht, den gebildeten Niederschlag absaugt und sorgfältig mit Wasser auswäscht. — Hingegen ist das Bariumsalz sehr gut gekennzeichnet. Am besten verfährt man bei seiner Darstellungsweise in der Weise, dass man eine kochende wässerige Lösung von β Naphtylglycin mit einer ebenfalls heissen von Barythydrat bis zur schwach alkalischen Reaktion versetzt. Die Entstehung des Salzes giebt sich durch einen deutlichen Farbumschlag der Lösung kund, indem die rote Farbe der β Naphtylglycinlösung in die grüne der Barytsalzlösung übergeht. Beim Erkalten scheidet sich das Salz krystallinisch ab, das hiernach auf einem Filter gesammelt und aus Weingeist mehrfach umkrystallisiert

wird. Man erhält die Substanz schliesslich in schönen, schwach rosa gefärbten Prismen, die ziemlich löslich in Wasser, schwieriger löslich in Alkohol sind.

β Naphtylglycinäthyläther.

$\beta\ CH_2—HNC_{10}H_7—COOC_2H_5$.

Zur Darstellung dieser Verbindung wurden 20 g β Naphtylamin und 8.5 g Monochloressigsäureäthyläther mit einem Zusatz von etwas Alkohol in ein Rohr gegeben und 8—9 Stunden im Wasserbade auf 90—100° C. erhitzt. Da das β Naphtylamin eine sehr kompakte Masse bildet und die Hinzufügung eines zu grossen Alkoholüberschusses nicht ratsam erscheint, so empfiehlt es sich, den Monochloressigsäureäthyläther stets zuerst in das Rohr zu geben und hiernach das Naphtylamin beizufügen, damit hierdurch beim nachherigen Erhitzen eine bessere Durchdringung beider Substanzen ermöglicht werde. Die Umsetzung kann wesentlich beschleunigt werden, wenn man die Erhitzung im Luftbade vornimmt und die Temperatur auf 120—130° C. steigert, doch erscheint dies nicht angezeigt, da hierbei das Reaktionsprodukt eine geringe Verharzung erleidet. Nach beendigtem Erhitzen und Öffnen des Rohres, in welchem kein Druck vorhanden ist, wird das dunkel gefärbte, kompakte Reaktionsprodukt mit kochendem Wasser unter Zuhilfenahme eines dicken Drahtes aus diesem entleert und in ein Becherglas gespült. Um das bei dieser Reaktion gleichzeitig entstehende salzsaure β Naphtylamin zu entfernen, wird das Ganze hiernach aufgekocht, die Flüssigkeit von dem am Boden sich ansammelnden, geschmolzenen Reaktionsprodukte durch ein Filter abgegossen, von neuem eine Quantität heissen Wassers hinzugegeben, wiederum abdekantiert und dies so oft wiederholt, bis eine Probe des erkalteten Filtrats auf Zusatz eines Alkalis keine

Niederschlagsbildung von β Naphtylamin mehr aufweist. Den letzten Waschwässern werden zur Beseitigung der geringen Quantitäten des der Reaktion entgangenen β Naphtylamins einige Tropfen Salzsäure beigemischt. Nachdem durch die vorbezeichnete Probe die Abwesenheit von β Naphtylamin festgestellt worden ist, wird das geschmolzene Ätherprodukt gleichfalls auf das Filter gebracht, in welchem es infolge seiner konsistenten Beschaffenheit eingelagert verbleibt und nach kurzer Zeit zu einer krystallinischen, rauchgrauen Masse erstarrt. Die Ausbeuteverhältnisse entsprechen nahezu den theoretischen, ich erhielt von 20 g angewandtem β Naphtylamin bei sorgfältigem Operieren cirka 14.5 g ungereinigten β Naphtylglycinäthyläther, während die Theorie 16 g verlangt. Zum Zwecke der Reinigung wird das erstarrte Produkt sodann vom Filter losgelöst, in einer Reibschale zu einem feinen Pulver zerrieben und aus Benzol umkrystallisiert. Das auskrystallisierte Produkt wird hiernach an der Pumpe abgesaugt und mit wenig Benzol sowie zum Schluss mit Ligroin gewaschen. Nach mehrmaligem Umkrystallisieren erhält man den Äther schliesslich in schön weissen, filzartigen, atlasglänzenden Nadeln, die bei 88—89° C. (unkorr.) schmelzen. Der Körper ist unlöslich in Wasser und Ligroin, löslich in Alkohol, Äther, Benzol. Mit alkoholischem Ammoniak im Rohr erhitzt, liefert derselbe das nachfolgend beschriebene β Naphtylglycinamid. Seine ätherartige Natur geht überdies aus seinem Verhalten gegen alkoholische Kalilauge noch deutlicher hervor. Erhitzt man den Körper mit alkoholischem Kali am Rückflusskühler, so wird dieser Körper nach einiger Zeit vollständig verseift. Es geht dieses daraus hervor, dass nach darauf folgender Verjagung des Alkohols und Aufnehmen des Rückstandes im Wasser, worin er sich im Gegensatze zum Äther-

produkte vollständig löst, sowie nachherigem Ansäuern mit Salzsäure ein Niederschlag abgeschieden wird, der sowohl in seinem Schmelzpunkte wie in allen übrigen Eigenschaften mit β Naphtylglycin vollkommen übereinstimmt. Dieser Vorgang findet in der Gleichung seinen Ausdruck:

$$CH_2—HNC_{10}H_7—COOC_2H_5 + KOH = CH_2—HNC_{10}H_7—COOK + C_2H_5OH$$

resp. $$CH_2—HNC_{10}H_7—COOK + HCl = CH_2—HNC_{10}H_7—COOH + KCl.$$

Zur Klarstellung des Reaktionsverlaufes wurde nun das Filtrat des mit kochendem Wasser ausgezogenen Reaktionsproduktes einer weiteren Untersuchung unterzogen. Die in demselben beim Erkalten sich ausscheidenden Krystalle, die schon durch ihr Aussehen, insbesondere durch ihre blätterige Struktur lebhaft an das salzsaure β Naphtylamin erinnerten, wurden auf einem Filter gesammelt, abgesaugt und mehrmals mit reinem Wasser gewaschen. Hierauf wurde ein Teil herausgenommen, in Wasser suspendirt und mit Ammoniak versetzt, wobei eine sofortige Umsetzung wahrzunehmen war, die sich in der Umwandlung des zuvor krystallinischen Niederschlages in einen amorphen, kompakten kund gab. Dieses Fällungsprodukt wurde auf ein Filter gebracht, an der Pumpe abgesaugt und mit reinem Wasser ausgewaschen. Nach dem Umkrystallisieren aus Wasser zeigte es den dem β Naphtylamin zugehörigen Schmelzpunkt von 112° C., und seine Reaktionen und Eigenschaften stimmten vollkommen mit den diesem Körper eigentümlichen überein. Das ammoniakhaltige Filtrat wurde durch Eindampfen auf dem Wasserbade eingeengt, sodann mit konzentrierter Salpetersäure versetzt und zur vollständigen Zerstörung des in diesem etwa noch enthaltenen β Naphtylaminrestes längere Zeit bis zum Wiederhellwerden der Flüssigkeit

aufgekocht. Beim nachherigen Zusatz von salpetersaurem Silber wurde ein Niederschlag erzeugt, der das Vorhandensein von Salzsäure bestätigte. Demgemäss geht der Bildungsprozess des Äthers glatt gemäss der Gleichung vor sich:

$$2\,C_{10}H_7NH_2 + CH_2ClCOOC_2H_5 = CH_2{-}HNC_{10}H_7{-}COOC_2H_5 + C_{10}H_7NH_2HCl.$$

Im Einklang mit dem im Vorstehenden näher geschilderten Verhalten der Substanz stehen die Resultate der Analyse, welche folgende Zahlenwerte ergab:

I. 0.1545 g Substanz gaben 0.4140 g CO_2 und 0.0935 g H_2O.

II. 0.1370 g Substanz gaben 0.3675 g CO_2 und 0.0820 g H_2O.

	Berechnet.		Gefunden.	
für $CH_2{-}HNC_{10}H_7{-}COOC_2H_5$			I.	II.
C_{14}	168	73.36	73.08	73.15
H_{15}	15	6.55	6.72	6.65
N	14	6.11	—	—
O_2	32	13.98	—	—
	229	100.00		

Der Körper ist demgemäss der β Naphtylglycinäthyläther von der Konstitution

β Naphtylglycinamid.

$$\beta\ CH_2{-}HNC_{10}H_7{-}CONH_2.$$

Bei der Darstellung dieses Körpers lag es in erster Linie nahe, die Methode zu befolgen, welche P. J. Meyer[1]) zur Gewinnung der analogen Derivate, des Phenyl- bezw. Tolylglycocollamids anwandte. Sie bestand darin, dass er Monochloracetamid auf Anilin resp. Toluidin direkt

1) P. J. Meyer, Berichte Bd. VIII, Seite 1157, 1160.

unter Erhitzen einwirken liess. Nachdem er jedoch bei dieser Darstellungsweise noch eine Reihe von mitverlaufenden sekundären Reaktionen beobachtete, so erschien es nicht besonders verlockend, seinem Vorgange nachzuthun und die Bildung des β Naphtylglycinamids durch unmittelbare Wechselwirkung von β Naphtylamin und Monochloracetamid zu veranlassen. Es empfahl sich vielmehr, zur Erlangung dieses Produktes der weniger umständlichen und ausgiebigeren Methode, den β Naphtylglycinäthyläther der Einwirkung von alkoholischem Ammoniak, entsprechend der Gleichung:

$$CH_2—HNC_{10}H_7—COOC_2H_5+NH_3$$
$$= CH_2—HNC_{10}H_7—CONH_2+C_2H_5OH$$

zu überlassen, von Anfang an den Vorzug zu geben. Hiernach bringt man den Äther — 5 g — in ein Rohr, übergiesst denselben mit einer gesättigten alkoholischen Ammoniaklösung und erhitzt das Ganze 10—12 Stunden im zugeschmolzenen Rohr bei einer Temperatur von 90—95° C. Um grössere Ausbeuten zu erzielen, ist es ratsam, das erkaltete Rohr zu öffnen, durch Einleiten von Ammoniak wiederum zu sättigen und hiernach von neuem in der vorbeschriebenen Weise zu erhitzen. Die sich nunmehr nach dem Erkalten in reichlicher Menge abscheidenden, schön ausgebildeten Krystalle werden auf einem Filter gesammelt und durch Absaugen von der Mutterlauge getrennt. Die in der Mutterlauge gelöst enthaltene Produktmenge wird durch Einengung derselben auf dem Wasserbade zum Auskrystallisieren gebracht, die ausgeschiedenen Krystalle mit den auf dem Filter befindlichen vereinigt und die gesamte Krystallmasse hiernach mehrmals aus Weingeist umkrystallisiert. Man erhält schliesslich den Körper in weissen, schön ausgebildeten, langen Prismen, deren Schmelzpunkt bei 168—169° C. liegt. Der Körper ist wenig löslich in

kaltem, schwer löslich in heissem Wasser, löslich in Alkohol, Äther, Benzol.

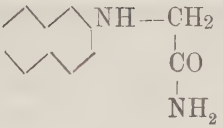
Dass der Körper ein Säureamid ist, ergiebt sich unmittelbar aus seinem Verhalten gegen alkoholische Kalilauge. Wurde nämlich die Substanz am Rückflusskühler mit alkoholischem Kali erhitzt, so trat eine lebhafte Entwickelung von Ammoniak auf, welches als solches durch seine specifischen Reaktionen zum Überflusse noch näher konstatiert worden ist. Fernerhin fiel nach einstündiger Erhitzung, und nachdem der Alkohol abdestilliert und der Rückstand in wenig Wasser aufgenommen worden war, auf Zusatz von Salzsäure ein Niederschlag aus, der nach einmaligem Umkrystallisieren aus Wasser sowohl in seinem Schmelzpunkte wie in allen übrigen Eigenschaften vollständige Übereinstimmung mit denen des β Naphtylglycins zeigte. Eine derartige Umsetzung ist jedoch nur möglich, wenn der der Verseifung unterzogene Körper die Konstitution des Naphtylglycinamids besitzt, und zwar ist die Einwirkung des alkoholischen Kalis im Sinne der Gleichung verlaufend aufzufassen:

$$CH_2—HNC_{10}H_7—CONH_2 + KOH$$
$$= CH_2—HNC_{10}H_7—COOK + NH_3.$$

Im Einklang mit vorstehend gekennzeichnetem Verhalten des Körpers standen die Resultate der Analyse, welche folgende Werte ergab:

I. 0.1685 g Substanz gaben 0.4430 g CO_2 u. 0.0950 g H_2O.
II. 0. 1480 g Substanz gaben 0.3895 g CO_2 u. 0.0790 g H_2O.

	Berechnet.		Gefunden.	
für $CH_2—HNC_{10}H_7—CONH_2$			I.	II.
C_{12}	144	72.00	71.69	71.77
H_{12}	12	6.00	6.26	5.92
N_2	28	14.00	—	—
O	16	8.00	—	—
	200	100.00		

Der Körper ist sonach das β Naphtylglycinamid von der Konstitution 

β Naphtylglycin - β Naphtylamin.

$\beta.\text{-}\beta\ CH_2HNC_{10}H_7—COOH\cdot C_{10}H_7NH_2.$

Bei der Beschreibung des β Naphtylglycins ist schon hervorgehoben worden, dass bei Einwirkung von Monochloressigsäure auf β Naphtylamin zunächst eine Verbindung von β Naphtylamin mit β Naphtylglycin entsteht. Was diesen Körper ganz besonders charakteristisch auszeichnet, ist der Umstand, dass er eine Beständigkeit gegen Reagentien besitzt, wie sie nur wenigen derartigen durch molekulare Anlagerung entstandenen organischen Salzen eigentümlich ist. Er wird von Mineralsäuren und Alkalien nur schwierig angegriffen und erst beim energischen Eingreifen durch Kochen tritt eine Spaltung des Körpers ein. Dieses Verhalten weicht wesentlich von dem ab, welches der analoge α Naphtylkörper zeigt, welch letzterer, — wie man es überhaupt bei einem Salze, das durch blosse Aneinanderlagerung einer schwachen organischen Säure an eine ebensolche schwache Base entstanden ist, erwarten sollte, — durch wässerige Alkalien leicht in seine Bestandteile zerlegt wird. Es erweckte anfangs den Anschein, dass die Verbindung kein Salz, sondern ein Anhydrid desselben, das sogenannte β.-β Naphtylglycin-Naphtalid wäre; wie jedoch eine weitere Untersuchung zeigte, ist diese sich unmittelbar aufdrängende Vermutung nicht richtig.

Bei der Beschreibung des β Naphtylglycins ist dargethan worden, dass durch Einwirkung von drei Molekülen Naphtylamin auf 1 Molekül Monochloressigsäure

die durchgreifendste Umsetzung, bezw. die grösstmögliche theoretische Ausbeute zu erwarten sei, entsprechend der Gleichung:

$$3\ C_{10}H_7NH_2 + CH_2Cl—COOH$$
$$= CH_2—HNC_{10}H_7—COOH \cdot C_{10}H_7NH_2 + C_{10}H_7NH_2 \cdot HCl.$$

Das bei der Reaktion sich in Form einer dunklen, geschmolzenen Masse abscheidende und beim Erkalten zu einem festen Kuchen erstarrende Salz erscheint im Rohzustande als eine gelbe Masse, die unter der Loupe ein deutliches krystallinisches Gefüge zeigt. Die Ausbeuten an diesem Körper sind sehr befriedigende. Ich erhielt von 100 g angewandten β Naphtylamins ca. 75 g des Rohprodukts der Substanz, während die Theorie gemäss obiger Gleichung 80 g erfordert. Nach wiederholtem Umkrystallisieren aus käuflichem Benzol, Absaugen an der Pumpe und nachherigem Waschen mit diesem sowie mit Petroleumäther erhält man den Körper schliesslich in kanariengelben, warzenförmigen Krystallen, die bei 114—115° C. (unkorr.) schmelzen. Die Substanz ist unlöslich in Wasser und Ligroin, löslich in Alkohol, Benzol, Äther. Durch anhaltendes Kochen mit Wasser wird sie teilweise in ihre Komponenten gespalten und eine gleiche Veränderung zeigt sie, wie schon erwähnt, beim Behandeln mit Salzsäure und Alkalien. Leichter und durchgreifender ist die Spaltung durch Einwirkung von alkoholischem Kali oder Natron zu erreichen. Beim Erhitzen auf 105° C. verliert die Substanz 1 Molekül Wasser und geht in das weiter unten beschriebene β.-β Naphtylglycinnaphtalid über. Im Gegensatze zu der analogen α Verbindung, welche beim Erhitzen auf 60° C. schon verharzt, geht diese Umwandlung ziemlich gut von statten. Im feuchten Zustande der Luft ausgesetzt, oxydiert sich die Substanz unter gleichzeitiger schwacher Rotfärbung. Die durch die Analyse erhaltenen Zahlen-

resultate entsprachen der Formel

$$CH_2—HNC_{10}H_7—COOH\cdot C_{10}H_7NH_2.$$

I. 0.1630 g Substanz gaben 0.4575 g CO_2 und 0.0900 g H_2O.

II. 0.1510 g Substanz gaben 0.4240 g CO_2 und 0.0815 g H_2O.

	Berechnet		Gefunden	
für CH_2-$HNC_{10}H_7$-$COOH\cdot C_{10}H_7NH_2$			I.	II.
C_{22}	264	76.74	76.54	76.58
H_{20}	20	5.82	6.13	5.99
N_2	28	8.14	—	—
O_2	32	9.30	—	—
	344	100.00		

β Naphtylglycin-β Naphtalid.

$$\beta\text{-}\beta\ CH_2—HNC_{10}H_7—CO—HNC_{10}H_7.$$

In den vorstehenden Ausführungen ist schon angegeben worden, dass beim Erhitzen des β Naptylglycin-β Naphtylaminsalzes auf 105° C. unter Austritt eines Moleküles Wasser, entsprechend der Gleichung:

$$CH_2—HNC_{10}H_7—COOH.C_{10}H_7NH_2 — H_2O$$
$$= CH_2—HNC_{10}H_7CO.HNC_{10}H_7$$

das β Naphtylglycin-β Naphtalid entsteht. Wie aus der schon mehrfach citierten Arbeit P. J. Meyers[1]) zu entnehmen ist, war es ihm gelungen, die analogen Derivate des Anilins und Toluidins auf verschiedenem Wege zu erhalten, indem sowohl bei Einwirkung dieser auf Monochloracetamid wie auf Chloracetylchlorid und Monochloressigsäure die Bildung jener Derivate teils als Hauptprodukte, teils als Nebenprodukte veranlasst wurde. Bei dem Umstande jedoch, dass in unserem Falle die Reaktion glatt verlief und sehr günstige Ausbeuten lieferte,

1) P. J. Meyer, Berichte Bd. VIII, Seite 1156.

erschien es überflüssig, die von ihm befolgten Methoden bei der Darstellung obigen Derivates gleichfalls zur Anwendung zu bringen.

Zur Gewinnung des Körpers giebt man eine Quantität des β Naphtylglycin-β Naphtylaminsalzes im Zustande, wie es unmittelbar erhalten wird, ohne vorherige Reinigung in ein Schälchen, bringt letzteres in ein Luftbad und erhitzt zwei bis drei Stunden vorsichtig auf 105° C. Eine Steigerung der Temperatur sowie eine allzugrosse Ausdehnung der Erhitzungszeit ist thunlichst zu vermeiden, da in diesem Falle das Produkt eine nicht unerhebliche Verharzung erfährt. Die Substanz schmilzt hierbei unter schwacher Entwickelung von Naphtylamindämpfen zu einem schwarzen Flusse zusammen, der nach beendigtem Erhitzen zu einem braunen, einen schönen Lackglanz an der Oberfläche zeigenden, glasigen Kuchen erstarrt. Letzterer wird hiernach aus dem Schälchen entfernt und empfiehlt es sich, da das erstarrte Schmelzprodukt eine ausserordentliche Härte besitzt und durch das hierdurch notwendig werdende scharfe Einstossen mit dem Messer die Schale leicht entzwei gehen kann, hierbei so zu verfahren, dass man rings des Randes loskratzt und dann auf der Kehrseite des Schalenbodens vorsichtig aufklopft, woraufhin der Kuchen in seiner Gänze herausfällt. Dieser wird sodann in eine Reibschale gebracht und zu einem feinen Pulver zerrieben. An diesem ist schon deutlich die stattgefundene Veränderung wahrzunehmen, denn es zeigt im Gegensatze zur Muttersubstanz unter der Loupe kein krystallinisches Gefüge mehr. Zur Reinigung der Substanz kocht man dieselbe, um die geringen Mengen von β Naphtylamin, die in der Ausgangssubstanz schon als Verunreinigung enthalten waren, zu entfernen, mit verdünnter Salzsäure und hiernach mit heissem Wasser aus. Der Rückstand

wird in einen Kolben gegeben und mit wenig Alkohol, in welchem der Körper sehr schwer löslich ist, am Rückflusskühler erhitzt. Es geht hierbei sowohl die harzige Beimengung wie die geringe Menge der der Reaktion nicht unterlegenen Muttersubstanz vollständig in Lösung. Der alkoholische Auszug wird sodann heiss abfiltriert und der Rückstand daraufhin aus Eisessig wiederholt umkrystallisiert. Die ersten Mutterlaugen zeigen eine lebhafte Fluorescenz, und zwar erscheinen dieselben im durchfallenden Lichte braun, im auffallenden Lichte blau. Das schliesslich erhaltene Produkt wird zunächst über Kalilauge und dann über Schwefelsäure im Vacuum getrocknet. Der Körper krystallisiert in schönen, glitzernden, schwach gelblich gefärbten Blättchen, deren Schmelzpunkt bei 170—171° C. (unkorr.) liegt. Es ist unlöslich in Wasser, fast unlöslich in kaltem Alkohol, Benzol, Äther und Eisessig, wenig löslich in diesem beim Erhitzen. Zur Klarstellung der Konstitution des Körpers wurde eine Probe desselben am Rückflusskühler mit alkoholischem Kali erhitzt. Es trat eine allmähliche Verseifung ein, die sich in der vollständigen Auflösung der in der Flüssigkeit herumschwimmenden Substanz äusserte. Es wurde hiernach der Alkohol abdestilliert, der Rückstand in wenig Wasser gelöst und mit Salzsäure versetzt. Es schied sich dabei ein Niederschlag ab, der nach dem Umkrystallisieren aus Wasser sowohl hinsichtlich des Schmelzpunktes wie seiner übrigen Eigenschaften vollkommene Übereinstimmung mit β Naphtylglycin zeigte. Das Filtrat des Niederschlages wurde daraufhin alkalisch gemacht, wobei ein Niederschlag gefällt wurde, der bei weiterer Untersuchung sich als identisch mit β Naphtylamin erwies. Dieses Verhalten des Körpers im Verein mit den Resultaten der Analyse erwiesen, dass dem Körper die Konstitution des oben bezeichneten β Naph-

tylglycin-β Naphtalids von der Formel $C_{10}H_7NH.CH_2 — CO.HNC_{10}H_7$ zukomme. Die Analyse lieferte folgende Zahlenwerte:

I. 0.1755 g Substanz gaben 0.5190 g CO_2 und 0.0890 g H_2O.
II. 0.1485 g Substanz gaben 0.4395 g CO_2 und 0.0760 g H_2O.

	Berechnet		Gefunden	
für $C_{10}H_7NH—CH_2—CO.HNC_{10}H_7$			I.	II.
C_{22}	264	80.98	80.65	80.71
H_{18}	18	5.52	5.63	5.68
N_2	28	8.59	—	—
O	16	4.91	—	—
	326	100.00		

β Nitrosonaphtylglycin.

$\beta\, CH_2 — NONC_{10}H_7 — COOH.$

Man erhält diese Verbindung, indem man β Naphtylglycin in Salzsäure löst und zur gut gekühlten Lösung unter beständigem Umschütteln so lange eine gut gekühlte Natriumnitritlösung von entsprechend berechnetem Gehalte hinzugiebt, bis keine Fällung mehr entsteht. Ein Überschuss an Natriumnitrit ist thunlichst zu vermeiden. Noch besser erhält man die Verbindung, indem man das β Naphtylglycin in Alkohol löst, zur Lösung eine überschüssige Menge Eisessig hinzufügt und zum gut gekühlten Ganzen tropfenweise die verdünnte und gut gekühlte Natriumnitritlösung von genau berechnetem Gehalte hinzufliessen lässt. Man verdünnt alsdann mit Wasser, schüttelt die ausgeschiedene Nitrosoverbindung mit Äther aus, dampft den Äther am Wasserbade ab und krystallisiert den Rückstand aus verdünntem Weingeist um. Die Bildung dieser Verbindung geht gemäss der Gleichung vor sich:

$$CH_2 — HNC_{10}H_7 — COOH + NOOH = CH_2 — NONC_{10}H_7 — COOH + H_2O.$$

Sie zeichnet sich vor der analogen α Verbindung durch grössere Beständigkeit aus, und nach wiederholtem Umkrystallisieren aus verdünntem Weingeist oder Methylalkohol erhält man dieselbe in gelb gefärbten Blättchen, deren Zersetzungspunkt bei 124—126° C. liegt. Der Körper ist unlöslich in Wasser und Ligroin, leicht löslich in Alkohol, Aceton, Methylalkohol, Benzol. Bei der Reduktion, wenigstens mit Zinnchlorür, entsteht keine Naphtylhydrazidoessigsäure. Zur Analyse wurde die Substanz im Vacuum über Schwefelsäure getrocknet.

I. 0.1965 g Substanz gaben 0.4490 g CO_2 und 0.0790 g H_2O.

II. 0.2115 g Substanz gaben 0.4840 g CO_2 und 0.0860 g H_2O.

	Berechnet		Gefunden	
für $CH_2 - NONC_{10}H_7 - COOH$			I.	II.
C_{12}	144	62.61	62.31	62.41
H_{10}	10	4.34	4.46	4.52
N_2	28	12.17	—	—
O_3	48	20.88	—	—
	230	100.00		

Übersicht über die erhaltenen neuen Resultate.

Es wurde erhalten:

I. α Naphtylglycinverbindungen.

1. Das α Naphtylglycin durch Einwirkung von Monochloressigsäure auf α Naphtylamin, Behandlung des entstandenen α Naphtylglycin-α Naphtylaminsalzes mit Natronhydrat und Zerlegung des α Naphtylglycinnatronsalzes mit Salzsäure.
   1a. Das α Naphtylglycinsilbersalz durch Behandlung des Ammonsalzes mit Silbernitrat.
   1b. Das α Naphtylglycinbleisalz durch Behandlung des Ammonsalzes mit essigsaurem Blei.
2. Der α Naphtylglycinäthyläther durch Einwirkung von Monochloressigsäureäthyläther auf α Naphtylamin unter Druck bei 90—95° C.
3. Das α Naphtylglycinamid durch Einwirkung von alkoholischem Ammoniak auf den α Naphtylglycinäthyläther unter Druck bei 90—95° C.
4. Das α Naphtylglycin-α Naphtylaminsalz durch Einwirkung von α Naphtylamin auf Monochloressigsäure.
5. Das α Nitrosonaphtylglycin durch Behandlung des α Naphtylglycinammonsalzes mit Natriumnitrit und Essigsäure.

II. β Naphtylglycinverbindungen.

6. Das β Naphtylglycin durch Einwirkung von Monochloressigsäure auf β Naphtylamin, Behandlung des entstandenen β Naphtylglycin-β Naphtylaminsalzes mit alkoholischem Kali und Zersetzung des β Naphtylglycinkalisalzes mit Salzsäure.

6a. Das β Naphtylglycinbariumsalz durch Einwirkung von β Naphtylglycin auf Barythydrat.

7. Der β Naphtylglycinäthyläther durch Einwirkung von Monochloressigsäureäthyläther auf β Naphtylamin unter Druck bei 90—100° C.

8. Das β Naphtylglycinamid durch Einwirkung von alkoholischem Ammoniak auf β Naphtylglycinäthyläther unter Druck bei 90—95° C.

9. Das β Naphtylglycin-β Naphtylaminsalz durch Einwirkung von β Naphtylamin auf Monochloressigsäure.

10. Das β Naphtylglycin-β Naphtalid durch Erhitzen des β Naphtylglycin-β Naphtylaminsalzes auf 105° C.

11. Das β Nitrosonaphtylglycin durch Behandlung der alkoholischen Lösung des β Naphtylglycins mit Natriumnitrit und Essigsäure oder durch Behandlung der salzsauren Lösung des β Naphtylglycins mit Natriumnitrit.